

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-148312

(43)公開日 平成5年(1993)6月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 6/24	M F P	8016-4 J		
2/18	M B F	7442-4 J		
14/18	M K K	9166-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-194461

(22)出願日 平成3年(1991)8月2日

(31)優先権主張番号 9 0 1 7 1 5 6 2

(32)優先日 1990年8月3日

(33)優先権主張国 イギリス(GB)

(71)出願人 590000341

インペリアル・ケミカル・インダストリー
ズ・ピーエルシー

IMPERIAL CHEMICAL I
NDUSTRIES PLC

イギリス国ロンドン市エスダブリュー1ビ
ー・3ジェイエフ、ミルバンク、インペリ
アル・ケミカル・ハウス(番地なし)

(72)発明者 ハワード・チャールス・ギバード

イギリス国、ブラックプール、トーン
ン・クレベレイズ、ヒルハウス・サイト
(番地その他表示なし)

(74)代理人 弁理士 八木田 茂 (外2名)

(54)【発明の名称】 弗素重合体の安定化及び単離方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 弗素重合体の安定化と分離とを同時に行う方法。

【構成】 分散剤を用いる分散重合法で調製された弗素重合体の水性分散物を加熱することによって分散剤の分散-安定化作用を除去できる種類の分散剤と、弗素重合体上にカルボン酸基を生成させる種類の開始剤とを用いる分散重合法を使用して、水性分散物として調製されて且つカルボン酸基を有する弗素重合体の安定化及び単離方法であって、分散重合法を使用して弗素重合体の水性分散物を調製した後に、塩基を用いて処理することにより水性分散物中の弗素重合体上のカルボン酸基をカルボン酸陰イオン基に転化させ、次いでその様にして変性させた弗素重合体分散物を加熱して、(1)カルボン酸陰イオン基を実質的に除去して、それによって陰イオン基の所に安定な基を生成させることと、(2)弗素重合体分散物を凝固させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分散剤を用いる分散重合法で調製された弗素重合体の水性分散物を加熱することによって分散剤の分散-安定化作用を除去できる種類の分散剤と、弗素重合体上にカルボン酸基を生成させる種類の開始剤（又は開始剤系）とを用いる分散重合法を使用して、水性分散物として調製されて且つカルボン酸基（すなわち基-COOH）を有する弗素重合体の安定化及び単離方法であって、前記の分散重合法を使用して該弗素重合体の水性分散物を調製した後に、塩基を用いて処理することにより該水性分散物中の弗素重合体上のカルボン酸基をカルボン酸陰イオン基（すなわち基-COO⁻）に転化させ、次いでその様にして変性させた弗素重合体分散物を加熱して、(1) カルボン酸陰イオン基を実質的に除去して、それによって前記陰イオン基の所に安定な基を生成させることと、(2) 前記弗素重合体分散物を凝固（凝集）させることによって該分散物から弗素重合体を単離することとを同時に生起させることを特徴とする、弗素重合体の安定化及び単離方法。

【請求項2】 前記塩基と前記分散剤とは、塩基で処理した後に弗素重合体の分散物中の分散剤の分散-安定化作用を 190～240℃で除去できるような種類のものである請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記分散剤が高級ペルフルオロアルカン酸のアンモニウム塩又はアルカリ金属塩である請求項1記載の方法。

【請求項4】 前記分散剤がペルフルオロオクタン酸、ペルフルオロノナン酸又はペルフルオロデカン酸のナトリウム塩、カリウム塩又はアンモニウム塩である請求項1記載の方法。

【請求項5】 前記塩基がアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物又は燐酸塩である請求項1記載の方法。

【請求項6】 前記塩基がアルカリ金属又はアルカリ土類金属の炭酸塩、炭酸水素塩、(C₁～C₁₀)モノカルボン酸塩又は(C₁～C₁₀)ポリカルボン酸塩である請求項1記載の方法。

【請求項7】 前記塩基がナトリウム塩又はカリウム塩である請求項1記載の方法。

【請求項8】 前記の弗素重合体が、少なくとも1種のフルオロオレフィン（少なくとも1個の弗素原子置換基を有するオレフィンとして定義されるもの）から誘導される単位30～100重量%と、別の単位すなわち非フルオロオレフィン単位0～70重量%とを含有してなるものである請求項1記載の方法。

【請求項9】 前記のフルオロオレフィンが、CF₂=CF₂、CHF=CF₂、CH₂=CF₂、CH₂=CHF、CClF=CF₂、C₂Cl₂=CF₂、CClF=CClF、CHF=CCl₂、CH₂=CClF及びCCl₂=CClF並びにCF₃CF=CF₂、CF₃CF=CHF、CF₃CH=CF₂、CF₃CH=CH₂、CF₃CF=CHF、C

HF₂CH=CHF及びCF₃CH=CH₂からなる群から選択されるものである請求項8記載の方法。

【請求項10】 前記の非フルオロオレフィンがペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）類及びペルフルオロ（アルキルジエーテル）類から選択されるものである請求項8記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は弗素重合体の安定化と分離とを同時に行う方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 弗素重合体、例えばテトラフルオロエチレン（以下 TFEと略記する）の単独重合体及び共重合体が顕著な化学的性質及び物理的性質を有することは、当該技術分野においては周知である。ある種の弗素重合体、例えば TFEとそれよりも炭素数の多いペルフルオロ化α-オレフィン〔例えばヘキサフルオロプロピレン（以下 HFPと略記する）〕との共重合体又は TFEとペルフルオロアルキルビニルエーテル〔例えばペルフルオロ（メチルビニルエーテル）（以下、PPVEと略記する）〕との共重合体は溶融加工が可能であり、従って慣用の溶融二次加工(fabrication)技術例えば押し出し法及び成形法を使用して高温で二次加工できる。これに対して、別の弗素重合体例えば TFE単独重合体（以下PTFEと略記する）は溶融加工できずしかも特殊な二次加工技術を必要とする。

【0003】 弗素重合体の多くは、弗素重合体を製造する重合プロセスの結果として該弗素重合体中に導入されたある種の不安定基が存在するために、潜在的にある程度(potential degree)の熱不安定性を有する傾向がある。この点に関する原因(culprit)の大部分は、重合させた後に得られる弗素重合体連鎖に直接に結合された複数のカルボン酸基（すなわち基-COOH）の存在にある、ということが広く理解されている。これら複数のカルボン酸基は特に弗素重合体連鎖の末端にある（と考えられる）。これら複数のカルボン酸基は熱的に不安定であり、高められた温度で分解して二酸化炭素を脱離する傾向がある。

【0004】 この傾向は、溶融加工できない型の弗素重合体（例えばPTFE）の場合には実際には問題ではない。その理由は、二次加工に必要とされる特殊な技術と、またかかる重合体の極めて大きい分子量（いずれにしろ、極めて低い末端基濃度を与える）とが、カルボン酸基（すなわち基-COOH）の分解によって生じる欠点をわからなくする傾向があるからである。しかしながら、上記の傾向は、溶融加工可能な弗素重合体（該重合体は通常はかなり低い分子量である）の場合にはもちろん問題である。この後者の型すなわち溶融加工可能な型の弗素重合体に関しては、高温溶融加工中のガスの脱離発生によって、泡立ち及び/又は気孔を生じてしまい、その結果得

られる二次加工製品の特性及び／又は外観における望ましくない低下を生じてしまう。

【0005】弗素重合体中のカルボン酸基の存在は、弗素重合体を製造するために重合に普通に用いられるある種の開始剤の使用によって生じることが知られている。特に、開始剤又は開始剤系は、ある種のペルオキシ化合物のみからなるか又はある種のペルオキシ化合物を含有してなるものである。

【0006】かかる開始剤化合物の例は、無機過硫酸塩例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム又は過硫酸ナトリウムである。

【0007】不安定な末端基の除去は、これまで長い間溶融加工可能な弗素重合体に関する技術の重要な部分であった。この様な次第で、米国特許第3,085,083号明細書には、複数のカルボキシル末端基を有する弗素重合体を水で、好ましくは少なくとも7のpHをもつ化合物例えば安定な塩基、塩基性塩及び中性塩の存在下に200℃～400℃の温度で処理し、次いでカルボキシル末端基全体の少なくとも半分を安定なジフルオロメチル基(-CF₂H)の形で有する弗素重合体を回収することを特徴とする、カルボキシル基を有する弗素重合体の処理方法が記載されている。

【0008】しかしながら、米国特許第3,085,083号明細書の実施例及び記載からみて、記載された処理方法は重合により得られた弗素重合体に対して、大量の水層(the bulk of aqueous phase)を先ず除去してしまった後にのみ適用されることが明らかである。従って、この熱処理方法は、重合により得られた脱水された弗素重合体、例えば「湿潤綿毛(wet fluff)」の形態の弗素重合体に適用でき、次いで該脱水された弗素重合体を十分な量の水と混合して水性スラリーを作るか、又は得られた乾燥塩基性化弗素重合体を高められた温度でスチーム(水蒸気)で処理できる。

【0009】しかしながら、かかる方法は、時間を浪費し、資本経費が大きくなり、しかも高熱処理の後で処理装置から製品を取り出すのが困難な場合が多い(該方法は熱処理に固執する傾向があるという点において)。

【0010】弗素重合体例えばTFE単独重合体又は共重合体の製造は、通常は2つの別個の且つ異なった型の重合法により実施される。

【0011】一方の重合法は粒状重合と呼ばれるものであり、1種又はそれ以上の弗素単量体例えばTFE(共単量体を使用する場合にはTFEと共単量体)の重合が、水性媒体中で分散剤(乳化剤)を殆ど又は全く存在させずに、最大で数百ミクロンまでの直径をもつ凝集粒子の沈降を生起させる条件下で行われる。

【0012】他方の重合法は分散重合と呼ばれるものであり、1種又はそれ以上の弗素単量体例えばTFE(共単量体を使用する場合にはTFEと共単量体)の重合は、分散剤(乳化剤)の存在下で実施されてコロイド又は殆ど

コロイドに近い大きさ[例えば最大で2ミクロンまで又はより通常的にはミクロン以下(sub-micron)の直径]の重合体粒子の安定な水性分散物を形成する。典型的な分散物粒子は球状、単分散のものであり、しかも0.2ミクロン未満、例えば0.05～1.5ミクロンの平均粒子径を有する場合が多い。

【0013】この型の重合法すなわち分散重合法に使用される分散剤は、重合の機構と粒子形成とに関与する他に、最終的に得られる分散物中の生成ラテックス粒子を安定化させるのにも作用する。

【0014】次いで、生成ラテックス粒子は、凝集コロイド粒子の浮遊粒状体に凝固され、脱水されて湿潤粉末にされた後に、乾燥されて乾燥粉末にされ、その後二次加工工程で使用される場合が多い。

【0015】

【課題を解決するための手段、作用及び効果】本発明者らは今般、分散重合によって製造されるカルボキシル基を含有する弗素重合体の水性分散物に適用する方法であって、該弗素重合体を同時に安定化し且つ単離する、すなわち単一の工程で安定化し且つ単離する新規で極めて経済的な方法を見出した。

【0016】従って、本発明の要旨によれば、分散剤を用いる分散重合法で調製された弗素重合体の水性分散物を加熱することによって分散剤の分散-安定化作用を除去できる種類の分散剤と、弗素重合体上にカルボン酸基を生成させる種類の開始剤(又は開始剤系)とを用いる分散重合法を使用して、水性分散物として調製されて且つカルボン酸基(すなわち基-COOH)を有する弗素重合体の安定化及び単離方法であって、前記の分散重合法を使用して該弗素重合体の水性分散物を調製した後に、塩基を用いて処理することにより該水性分散物中の弗素重合体上のカルボン酸基をカルボン酸陰イオン基(すなわち基-COO⁻)に転化させ、次いでその様にして変性させた弗素重合体分散物を加熱して、(1)カルボン酸陰イオン基を実質的に除去して、それによって前記陰イオン基の所に安定な基を生成させることと、(2)前記弗素重合体分散物を凝固(凝集)させることによって該分散物から弗素重合体を単離することとを同時に生起させることを特徴とする、弗素重合体の安定化及び単離方法が提供される。

【0017】本明細書において「単離」という用語は、水性分散物中とはいえ、大量の水層からの弗素重合体の分離を意味する。本明細書において「弗素重合体分散物の凝固(あるいは代わりに凝集という用語を使用できる)」という用語は、分散させた弗素重合体コロイド粒子を水層中でコロイド粒子の凝集物に転化させることを意味する。

【0018】本発明の方法の重要な利点は、本発明の方法が弗素重合体処理のうちの単離工程と安定化工程とを単一の工程に圧縮し、それによって時間と資本設備にお

いて多大な(considerable)節約を達成し、同時に極めて容易な仕上げ(work-up)方法を可能にする事にある。

【0019】分散重合に使用され且つ生成弗素重合体ラテックス中に分散された粒子を最後には安定化させる分散剤は、分散物を高められた温度で加熱した際に、特に弗素重合体上のカルボン酸陰イオン基を除去する条件下で該分散物を加熱した際に、分散剤の分散-安定化作用を除去可能である型又は種類の分散剤であることが、本発明の方法においては必須である。

【0020】従って、本発明の方法においては、弗素重合体分散物を加熱してカルボン酸陰イオン基を除去する際には、分散剤の分散-安定化作用が除去されるので、弗素重合体ラテックスが不安定になり、凝固(凝集)して水層に浮遊する凝集粒子として弗素重合体を単離する。

【0021】その後に凝集粒子は、大量の水層から単にデカンテーション又は濾過のごとき方法によって容易に除去できる。

【0022】必要とされる加熱除去可能な分散-安定化作用をもつ分散剤の例としては、高級(例えば $C_6 \sim C_{18}$ 、特に $C_6 \sim C_{10}$)ペルフルオロアルカン酸のアンモニウム塩又はアルカリ金属(Na, K)塩、例えばペルフルオロオクタン酸アンモニウム($C_8F_{17}COO^-NH_4^+$)、ペルフルオロノナン酸アンモニウム($C_9F_{19}COO^-NH_4^+$)又はペルフルオロデカン酸アンモニウム($C_{10}F_{21}COO^-NH_4^+$)が挙げられる。弗素重合体上のカルボン酸陰イオン基を除去するために弗素重合体分散物に適用される加熱処理工程の作用下では、前記のペルフルオロアルカン酸塩類は、カルボン酸陰イオン基の分解によってそれらの対応する1H-ペルフルオロアルカンに(例えば分散剤としてペルフルオロオクタン酸アンモニウム $C_8F_{17}COO^-NH_4^+$ を使用する場合)には1H-ペルフルオロヘプタン $C_7F_{15}H$ に)転化されるものと考えられる(そして実際に実験によって確認された)。

【0023】このようにして分散剤の分散-安定化作用は、弗素重合体に結合したカルボン酸陰イオン基の除去と同時に結果として起こる分散物の脱安定化と凝固(凝集)とを伴って取り除かれる。

【0024】懸濁重合に使用される開始剤は、無機過硫酸塩例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム又は過硫酸カリウム(単独で又は他の過酸化物開始剤と組み合わせて、あるいは酸化還元開始剤系の部分として)であるか又はこれらを含む場合が多い。

【0025】かかる開始剤又は開始剤系を使用すると、前述したような弗素重合体連鎖に結合されたカルボキシル基(すなわちカルボン酸基)を生じてしまう。

【0026】カルボン酸陰イオン基を形成させるために使用する塩基は、前記に定義した本発明の方法を実施するのに適していると認められる塩基であり得、また該塩

基の陽イオンの選択は、本方法の効果的なカルボキシル基を除去する加熱処理工程に必要とされる温度条件を決定するであろう。

【0027】使用する塩基の好ましい例は、アルカリ金属(すなわちグループI)又はアルカリ土類金属(すなわちグループII)の水酸化物であり、特に好ましいものは、水溶性であるという理由からグループIの金属の水酸化物である。かかる塩基は強塩基型のものである。これらのうちでNaOHとKOHが、溶解性であり、安価であり、しかも生成したカルボン酸金属塩基(metal carboxylate group)の分解温度が低いという理由から特に好ましい。使用できる他の塩基としては、強塩基例えば燐酸のグループI又はグループII金属塩及び弱塩基例えばグループI及びグループII金属の炭酸塩又は炭酸水素塩が挙げられる。この場合もまた、Na及びKが好ましい金属である。

【0028】また有機酸から誘導される弱塩基も使用し得、しかも実際に、ある場合には好ましいものであり得る。

【0029】かかる弱塩基の例としては、 $C_1 \sim C_{10}$ (好ましくは $C_1 \sim C_6$)モノカルボン酸塩(例えばアルカン酸塩)又は $C_1 \sim C_{10}$ (好ましくは $C_1 \sim C_6$)ポリカルボン酸塩(例えば、 C_1 ギ酸塩、 C_2 酢酸塩、 C_4 シュウ酸塩、 C_8 オクタン酸塩)が挙げられ、酢酸塩が特に好ましい。この場合もまた、Na及びK誘導体が、かかる有機酸由来の塩基の好ましい例である。

【0030】強塩基又は弱塩基のいずれを本発明の方法に使用するかによって、(使用される塩基の量及び分散物のpH調節のごとき因子に関して)若干異なる処理形態(regime)を必要とするのが普通である。

【0031】先ず、本発明の方法において強塩基例えばグループI又はグループIIの金属の水酸化物を使用する場合について説明する。

【0032】強塩基を使用する場合には、熱分解処理(該処理において弗素重合体に結合されたカルボン酸基がカルボン酸陰イオン基に転化される)する前の塩基で変性された分散物の最終的pHは、4~10(より好ましくは4~9、特に6~8)のpH範囲内であることが好ましい。

【0033】これは、変性前の初期分散物(initial dispersion)に対して強塩基を直接添加すると、そのpHが典型的には約2~2.5から>11まで上昇し、しかも弗素重合体の最終的な色が熱分解処理工程を実施する際のpHによって影響され得ることが認められているという理由によるものである。さらに具体的にいうと、強アルカリ性条件下では最終的な弗素重合体分散物(すなわちカルボン酸陰イオン基の熱分解処理を行った後のもの)は、遷移金属(これらは、FeのほかにCr, Ni及びMnを含有できるステンレス鋼製のオートクレープ反応器を使用した場

合に、熱時アルカリ性処理条件下でのオートクレーブ表面の溶解によって発生し得る)の錯体の存在をを伴って変色し得る。従って、カルボン酸陰イオン基の熱分解処理温度まで加熱する前の(例えば100℃よりも高い温度に加熱する前の)水層のpHは、直ぐ前で述べたようなpH範囲内にあることを確実にすることが好都合である。

【0034】上記のことを記憶に留めると、本発明の方法に強塩基を使用する場合には以下の2つの態様を採択するのが好ましい。

【0035】第一の態様においては、十分な量の強塩基を変性する前の初期水性分散物に加えて分散物のpHを(通常は最小限度の約2から)11よりも上に上昇させる。これは通常、分散物1リットル当たり塩基を0.25～5g(典型的には1.5～2.5g)の添加を必要とする。

【0036】この塩基の添加は、通常は60～100℃(好ましくは60～95℃、特に70～95℃)の分散物温度で行われ、得られた混合物はカルボン酸基をカルボン酸陰イオン基に実質的に完全に転換させるのに十分な時間(通常は0.5～3時間)、上記温度範囲内に保持される。この時間の後に、強酸、通常は強鉱酸例えば硫酸、硝酸又は燐酸を添加することにより分散物のpHを4～10(さらに好ましくは4～9、特に6～8)のpH値まで低下させる。次いで上記分散物(上記で変性されたもの)を、熱安定化と単離とを同時に生起させる熱処理工程に供する。

【0037】強塩基を使用する別の好ましい態様においては、強塩基を前記の初期水性分散物に滴下して、該水性分散物のpH(通常は約2の最小限度から)を、直接にしかも制御可能に4～10(さらに好ましくは4～9、特に6～8)の範囲内まで上げる。

【0038】強塩基を添加する分散物の温度範囲は、20～100℃の範囲内好ましくは60～95℃特に60～80℃の範囲内であり得る。この態様を使用する利点は、この態様が操作工程を減らし、しかも反応容器中の無機質物質の濃度を低下させ、この様な次第で単離された重合体について認められるのに適当な濃度を低下させることである。

【0039】上記の態様の両方において、好適な強塩基はNaOHとKOHである。

【0040】次に弱塩基、特に有機酸から誘導される弱塩基を使用する場合について説明する。弱塩基を使用する場合には、必要とされる塩基の量は分散物のpHに由来する。

【0041】分散物の初期pHは、場合によっては最初に比較的少量の塩基によって上げられる(約2～2.5の最初のpH値から約3～3.8までをいう：これは少量の強塩基例えばNaOH又はKOHを添加することによって行うことができる)。分散物のpHを測定し、水素イオン濃度を測定する。

【0042】この測定値を使用して、弱塩基の当量数

を、カルボン酸基をカルボン酸陰イオン基に実質的に完全に転換させるのに十分に加える。弱塩基の当量数の典型的な範囲は、モル基準で塩基1～7(好ましくは1.1～5)当量である。弱塩基の添加は通常は60～100℃、好ましくは70～90℃(典型的には約80℃)の範囲内の分散物温度で行われる。弱塩基を添加してカルボン酸基をカルボン酸陰イオン基に転化させた後には、前記分散物は必ずしもアルカリ性ではなく(すなわち、必ずしもpH \geq 7ではなく)、まだかなりの酸性(例えばpH3～4)であるのかもしれない。

【0043】次いで、上記分散物(上記で変性されたもの)を、熱安定化と単離とを同時に生起させる熱処理工程に供する。

【0044】好適な弱塩基は、有機酸例えば酢酸、シュウ酸、酢酸及びオクタン酸以下の他の酸のNaとK誘導体である。

【0045】カルボン酸陰イオン基の除去と単離とを同時に行う工程を効果的に実施するのに使用し得る温度(又は温度範囲)(以下、“反応温度”という)は、(前述のように)使用する塩基の陽イオンの性質に左右され、この故に形成されるカルボン酸塩の陽イオンの性質に左右される。

【0046】カルボン酸カリウム(K)基の加熱処理を伴う方法については、変性された分散物を通常190～230℃の範囲内に加熱して該カルボン酸イオン(carboxylate)基を実質的に完全に除去することを確実にし得る。Na金属対イオンを伴う処理は、上記の温度よりも幾分高い温度通常は最高240℃を必要とする。

【0047】熱処理に要する時間は特に臨界的ではなく、例えば“ゼロ時間”[すなわち、“操作温度(on temperature)”で操作を休止する時間をとらない(no dwell)]から、反応温度(又は一定の反応温度を採用しない場合には反応温度範囲)で2時間以上まで変化させ得る。従って、前記の選択された塩基の適当量を用いて処理した後に、変性された分散物を容器(必ずしも必要ではないが、重合用オートクレーブである場合が多い)中で、該分散物が反応温度として選択された温度に達するまで加熱する。この温度は上記の温度(又は選択された反応温度範囲内)である時間保持してもよいし、あるいは冷却して該温度を前述のようにすぐに[“ゼロオプション(zero option)”]低下させてもよい。

【0048】カルボン酸イオン基の除去の結果(success)は、重合体を熱処理の前後に赤外線分光分析法を用いて分析することによって容易に確認し得る。

【0049】金属対イオンの性質に左右されるとはいえ、効果的な反応温度は金属の起源とは無関係である、すなわち金属が強塩基又は弱塩基由来のものであるかどうかは無関係である。

【0050】本発明の方法の安定化/単離を同時に行う工程の後では、2つの別個の相(phase)の混合物すなわ

ち(a) 浮遊する凝集弗素重合体粒子と (b) 水層 (aqueous phase) との混合物が存在する。

【0051】弗素重合体は、大量の水層から単に簡単な方法例えば加熱処理用容器（通常は重合反応器）から連続的に排出する(discharge)（これは要するにデカンテーション、あるいは濾過又は遠心分離の形態である）ことによって容易に分離し得る（脱水し得る）。

【0052】その後、凝集物の脱水された（しかし未だ湿っている）粉末は、残存する水分を実質的に完全に除去するために乾燥し得る。

【0053】湿潤弗素重合体粉末は、単離し、脱水した後に洗浄して弗素重合体中の無機物含有量を低減させ得、しかも最終重合体の色を向上し得る。洗浄は種々の薬剤を用いて行い得る。

【0054】洗浄に水を使用することは有利であるが、その効果は重合体の低エネルギー表面と水の高い表面張力との間で良好な接触を達成することの困難さによって制約される。

【0055】種々のアルコール類、エーテル類、ケトン類又はエステル類を使用して、水性洗浄媒体の水性層の表面張力を、重合体の湿潤度が適当である値にまで低減させてもよい。表面張力を低下させ過ぎるのを回避するために注意を払わなければならない、さもなければ、乳化が生じ、その場合には重合体と水性混合物とを分離することが極めて困難である。水性洗浄媒体の水性層の表面張力は33～55ダイン・cm⁻¹であるべきことが好ましい。これは例えばイソプロパノール又はアセトンの10重量%混合物を用いることによって達成し得る。別法として、例えばブタン-2-オール3重量%の添加も良好な洗浄特性を与える。

【0056】本発明の方法は、原則としてあらゆる型の弗素重合体に適用可能である。

【0057】弗素重合体は典型的には少なくとも1種のフルオロオレフィンと、場合によってはフルオロオレフィンではない少なくとも1種のオレフィン系不飽和単量体とから誘導される反復単位を含有してなるものである。かかる弗素重合体は、慣用の弗素重合体分散重合法により製造し得る。

【0058】典型的には弗素重合体は、(a) 前記の少なくとも1種のフルオロオレフィンから誘導される単位30～100重量%（好ましくは50～100重量%）と、別の単位（すなわちフルオロオレフィンから誘導されたものではない単位）0～70重量%（好ましくは0～50重量%）とを含有してなるものである。

【0059】前記の少なくとも1種のフルオロオレフィンは、広義には少なくとも1個の弗素原子置換基を有するオレフィンとして定義され、該フルオロオレフィンはオレフィンの水素原子全部が弗素原子と場合によっては別のハロゲン原子とで置換されているペルハロ(perhalo) オレフィンであるのが好ましい。

【0060】重合性と、得られる重合体の特性との観点から、2～3個の炭素原子を有するフルオロオレフィン類が好ましい。

【0061】このようなフルオロオレフィンの例としては、フルオロエチレン類例えばCF₂=CF₂、CHF=CF₂、CH₂=CF₂、CH₂=CHF、CClF=CF₂、CCl₂=CF₂、CClF=CClF、CHF=CCl₂、CH₂=CClF及びCCl₂=CClF並びにフルオロプロピレン類例えばCF₃CF=CF₂、CF₃CF=CHF、CF₃CH=CF₂、CF₃CH=CH₂、CF₃CH=CH₂、CF₃CF=CHF、CHF₂CH=CHF及びCF₃CH=CH₂が挙げられる。

【0062】上記のフルオロエチレン類及びフルオロプロピレン類の中でテトラフルオロエチレンCF₂=CF₂(TFEと略記する)、クロロトリフルオロエチレンCClF=CF₂(CTFEと略記する)、弗化ビニリデンCH₂=CF₂(VDFと略記する)及びCF₃CF=CF₂(HFPと略記する)が特に好ましい。

【0063】非フルオロオレフィンの例としては、特にペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）類例えばペルフルオロ（メチルビニルエーテル）(PPVEと略記する)及びペルフルオロ（2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール）(PDDと略記する)が挙げられる。

【0064】原則として本発明の方法は、（前記したような）あらゆる型の弗素重合体に適用可能であるが、該方法を使用することによって得られる利点は、（前記したような）溶融加工できない弗素重合体例えばPTFE（単独重合体）に対してはあまり重要ではない。

【0065】従って、本発明の方法は、溶融加工可能な型の弗素重合体、特に3～10個の炭素原子を有する高級ペルフルオロα-オレフィン類（特にHFP）及び3～10個の炭素原子を有するペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）類（特にPPVE）から選択される単量体とTFEとの溶融加工可能な型の弗素重合体に対して最も都合よく適用される。

【0066】弗素重合体は、特に5～20重量%のHFP反復単位（好ましくは8～16重量%、特に8～13重量%のHFP反復単位、典型的には10重量%）と対応する割合のTFE単位とを有する溶融加工可能なTFE/HFP共重合体（以下、FEPと略記する）である。

【0067】2～5重量%のPPVE（好ましくは2～4重量%のPPVE、典型的には3重量%）を有するTFE/PPVE共重合体もまた有用である。

【0068】本発明の方法は、（カルボン酸基から誘導される）カルボン酸陰イオン基を実質的に除去し、そこに安定な基を生成する。これらの安定な基は、次の反応-CF₂-COO-M⁺ → -CF₂H（Mは対イオンである）によって生じる基-CF₂Hであることが当業者によって合理的に十分に受容されるが、本発明はこれによって拘束されることを望まない。

【0069】本発明者らは、本発明の方法によれば弗素

重合体中の重合体に結合しているカルボキシル基の内の $\geq 95\%$ (通常は $\geq 97.5\%$) が除去されること知見した。

【0070】また、本発明の方法によれば分散物の水性層から弗素重合体を実質的に完全に単離 (分離) される。

【0071】本発明の方法によれば、水性層中に保持されている極めて少量の弗素重合体を用いて、分散物から単離される重合体の収率が通常 ≥ 97 重量% (例えば $98.5 \sim 99.5$ 重量%) で得られることが示される。

【0072】弗素重合体中のカルボン酸基の存在は、赤外線分光分析法を使用することによって容易に観察し、定量し得る。適当な濃度 (thickness) の重合体はフーリエ変換赤外分光計を用いて分析される。次いで、得られたスペクトルは、反応性カルボン酸基を含まない弗素重合体の同様なスペクトルを、上記スペクトルから差し引くことによって処理される。かかる処理は、(特に) 1812 及び 1775cm^{-1} のピークを含むスペクトルを与える。

【0073】これらのピークは、遊離の且つ弗素重合体に結合したカルボン酸基に起因するピークである。これらのピークの面積は、反応性カルボキシル基の濃度に関連し、しかも任意に 100% と示される。前記の安定化方法を実施した後に、同様のスペクトルが記録され、同様の処理が行われる。安定化前と安定化後の吸光度の比は、カルボン酸基の除去率の測定値を与え、それゆえに安定化方法の結果 (success) の測定値を与える。

【0074】

【実施例】本発明を以下の実施例により説明する。

【0075】実施例1

本実施例は同じ型の数回の試験に関する。内部攪拌機を備えたジャケット付ステンレス鋼製オートクレーブに、溶融加工可能な TFE/HFP 共重合体 (以下、FEP と略記する) 分散物 (固形分 20 重量%) を加えた。上記の分散重合体は、開始剤として過硫酸カリウム又は過硫酸アンモニウムを用い、界面活性剤としてペルフルオロオクタン酸アンモニウムを用いて水性媒体中で TFE と HFP とを分散重合させることにより製造した。上記オートクレーブにオートクレーブの容量の 65% まで上記分散物 (pH 2.2) を充填し、オートクレーブが乾燥重量基準で重合体 200 部当たり水酸化カリウム 2 部を含み分散物の pH が 11.5 に上昇させるように、水酸化カリウム溶液 ($25\% \text{W/w}$) を加えた。次いで、反応物を 90°C で 1 時間加熱し、その後

* 分散物を硝酸で中和した (pH が 7.3 まで低下する)。次いでオートクレーブを 215°C まで加熱し、その後直ちに冷却した。 60°C まで冷却して、オートクレーブから内容物を排出した。最初の排出物は透明な水層であり、その次は白色微粉末であった。必要な場合には、この粉末はオートクレーブ中に保留して洗浄を実施することを可能にし得る。上記の透明な水性層の分析によれば、典型的には $0.2 \sim 0.4$ 重量%の固形分が存在することが示された。固形分のうち約 0.1% が残存硝酸カリウムである。このことは、分散物から得られる重合体の収率が $98.5\% \sim 99.5\%$ であることを意味する。得られた弗素重合体の分析によれば、遊離の且つ弗素重合体に結合したカルボン酸末端基に関連したそれぞれ 1812 及び 1775cm^{-1} の特性吸収が存在しないことが示された。同様に、赤外線吸収スペクトルによれば、遊離のカルボン酸に関連した 3550cm^{-1} の水酸基の吸収 (stretch) が存在しないことが示された。

【0076】実施例2

内部攪拌機を備えたステンレス鋼製オートクレーブに、FEP 分散物 (固形分含有率 16.2 重量%) を、液体容量がオートクレーブの全容量の 65% になるように加えた。次いで、分散物の pH を、 $25\% (\text{W/W})$ 溶液の形態の水酸化カリウムを添加することによって 3.05 まで上昇させた。次いで、酢酸カリウム (分散物 1 リットル当たり 2.67×10^{-3} モル、 H^+ イオン濃度に関して 3 当量に対応する) を加えた。分散物の pH が 3.5 に上昇することが認められた。次いで、オートクレーブを密封し、 215°C に加熱し、その後直ちに冷却した。オートクレーブを開封すると白色微細粉末と透明水層とからなる 2 相系が認められた。水層を廃棄し、必要な場合には重合体を排出又は洗浄できる。水層の分析によれば、 0.125% の残存固体が存在することが示され、これは 99.2 重量%の最小重合体回収率を意味する。赤外線分光分析法による重合体の分析によれば、反応させる前のものと前駆弗素重合体中の反応性カルボン酸末端基 (任意の) 100% 濃度に比較して、安定化された重合体中には反応性カルボン酸末端基が 2.3% 存在すること、言い換えると反応性カルボン酸末端基の 97.7% が除去されたことが示された。同様にして行った別の試験の詳細を以下の表に示す。

【0077】

KOH 添加後の 分散物のpH	酢酸カリウムの添加量 (モル数/分散物1L)	反応温度 (℃)	重合体から除去 された酸基の%
3.58	5.26×10^{-4}	215	97.8
3.65	4.48×10^{-4}	215	98.7
3.50	3.48×10^{-4}	215	97.8

【0078】実施例3

内部攪拌機を備えたステンレス鋼製オートクレーブに、FEP 分散物（固形分含有量15.0重量%）を液体容量がオートクレーブの全容量の60%を占めるように加えた。次いで、水酸化ナトリウム水溶液（25% W/W）を、上記分散物に対してそのpHを7.5（滴定により測定）まで上昇させるように添加した。次いで、オートクレーブを密封し、230℃に加熱した。次いで、冷却した。温度が80℃以下に下がったら、内容物をオートクレーブから排出できる。内容物は、白色微細粉末と透明水層とからなる2相混合物であった。水層の分析によれば99.3重量%の最小重合体単離収率が示された。赤外線分光分析法による重合体の分析によれば、カルボン酸基の99%が除去されていることが示された。

【0079】実施例4

FEP 分散物（固形分18.5重量%）を、内部攪拌機を備えたステンレス鋼製オートクレーブに加え、次いで水で液体容量がオートクレーブの全容量の60%を占めるように希釈した。次いで、分散物を80℃に加熱し、その後に水酸化カリウム水溶液（25% W/W）を加えることにより該分散物のpHを8.6（滴定により測定）に上昇させた。次いで、過酸化水素水溶液（35% W/W）2リットルを添加した。オートクレーブを密封し、次いで215℃の温度まで加熱した。215℃になった時点で冷却した。温度が90℃まで下がったら、水層をオートクレーブから排出した。白色微細粉末をオートクレーブ中に残しておいた。次いで、重合体を水、及びイソプロパノールと水との混合物で連続的に洗浄した。上記のアルコール性洗浄液

* は、イソプロパノール1部と水9部とからなるものである。

【0080】次いで、白色微細粉末をオートクレーブから排出し、乾燥した。得られた重合体の赤外線吸収スペクトルの分析によれば、カルボン酸末端基の97%が除去されていることが示された。得られた重合体中の遷移金属の分析によれば、Fe0.8ppm及びCr<0.8ppmを含め特定の元素が極めて低濃度であることが示された。

【0081】実施例5

FEP 分散物（固形分20重量%）を、内部攪拌機を備えたステンレス鋼製オートクレーブに加え、次いで水で液体容量がオートクレーブの全容量の60%を占めるように希釈した。分散物を80℃に加熱し、その後に炭酸カリウム水溶液を加えてpHを7.5まで上昇させた。次いで、過酸化水素（35% W/W水溶液2リットル）を加えた。次いで、オートクレーブを密封し、215℃まで加熱した。次いで、冷却した。温度が90℃まで下がったら、水性内容物をオートクレーブから排出した。白色微細粉末はオートクレーブ中に残しておいた。次いで、重合体を水、及びイソプロパノールと硝酸の混合物で連続的に洗浄した。上記アルコール性混合物は、イソプロパノール1部と硝酸9部とからなるものであった。

【0082】次いで、重合体をオートクレーブから排出し、乾燥した。得られた重合体の赤外線分光分析によれば、カルボン酸末端基の98.4%が除去されていることが示された。得られた重合体中の遷移金属の分析によれば、Fe及びCrを含め特定の元素が極めて低濃度であることが示された。

*